

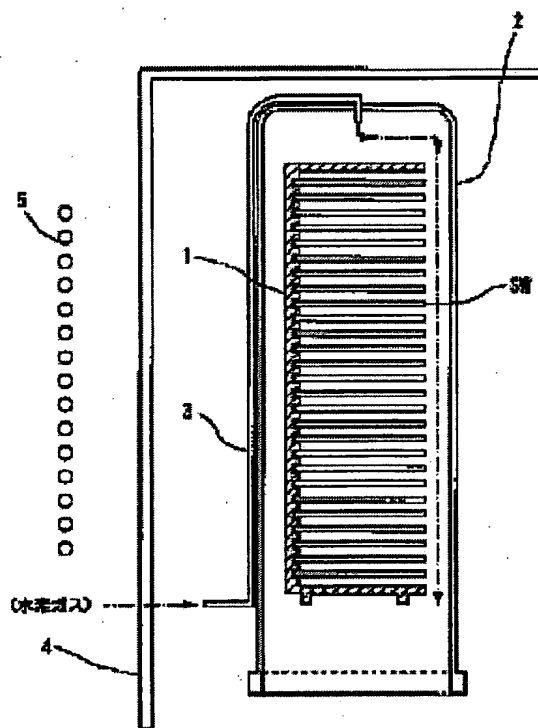
**HEAT TREATMENT METHOD FOR SILICON WAFER**

**Patent number:** JP2000058552  
**Publication date:** 2000-02-25  
**Inventor:** KUROKAWA MASAHIKO  
**Applicant:** TOSHIBA CERAMICS CO LTD  
**Classification:**  
- **International:** H01L21/324; H01L21/322  
- **European:**  
**Application number:** JP19980223158 19980806  
**Priority number(s):**

**Abstract of JP2000058552**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To suppress contamination of a wafer by a metal impurity from a heat treatment furnace member, etc., while utilizing the merit of high- temperature anneal using hydrogen.

**SOLUTION:** With a vertical diffusion furnace used, a silicon wafer SW is loaded on a wafer holding boat 1 in its quartz, and a high-temperature annealing is performed with the wafer SW in a mixed atmosphere of hydrogen and argon. Measurement of the concentration of a metal impurity of an acquired wafer (Fe-B concentration by SPV (surface photo-potential) method) confirms that the Fe-B concentration at the peripheral part of the wafer SW decreases as the mixture ratio of hydrogen decreases, from 100% (conventional example only with hydrogen) to 50%, 25%, and 10%.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2000-58552  
(P2000-58552A)

(43) 公開日 平成12年2月25日 (2000. 2. 25)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
H 0 1 L 21/324		H 0 1 L 21/324	X
			Q
21/322		21/322	Y

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号	特願平10-223158	(71) 出願人	000221122 東芝セラミックス株式会社 東京都新宿区西新宿七丁目5番25号
(22) 出願日	平成10年8月6日 (1998. 8. 6)	(72) 発明者	黒川 昌彦 新潟県北蒲原郡聖籠町東港六丁目861番5号 新潟東芝セラミックス株式会社内
		(74) 代理人	100078765 弁理士 波多野 久 (外1名)

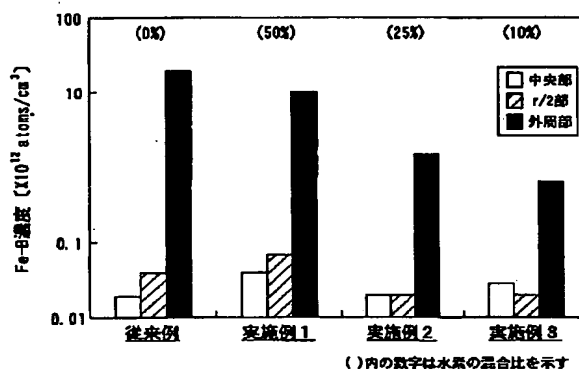
(54) 【発明の名称】 シリコンウェーハの熱処理方法

(57) 【要約】

【課題】 水素を用いた高温アニールの利点を活用しつつ、熱処理炉用部材などからの金属不純物によるウェーハ汚染を抑制する。

【解決手段】 シリコンウェーハの熱処理方法では、縦型拡散炉を使用し、その石英製炉心管内のウェーハ保持用ポート上にシリコンウェーハを積載し、このウェーハに対して水素とアルゴンとの混合雰囲気中で高温アニールを実施する。得られたウェーハの金属不純物の濃度 (S P V法によるFe-B濃度) を測定したところ、水素の混合比率が100% (すなわち水素のみの従来例) と比べて、50% (実施例1)、25% (実施例2)、および10% (実施例3) と低くなる程、ウェーハ外周部のFe-B濃度も低くなることが確認された。

S P V法による測定結果



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ウェーハ保持用のシリコン製ポート上にシリコンウェーハを積載し、このウェーハに対して水素とアルゴンとの混合雰囲気中で高温アニールを実施することを特徴とするシリコンウェーハの熱処理方法。

【請求項2】 請求項1記載の発明において、前記水素中およびアルゴン中に含まれる水分量がそれぞれ10ppb以下であることを特徴とするシリコンウェーハの熱処理方法。

【請求項3】 請求項1または2記載の発明において、前記水素の混合比率は25%以下であることを特徴とするシリコンウェーハの熱処理方法。

【請求項4】 請求項3記載の発明において、前記水素の混合比率は10%以下であることを特徴とするシリコンウェーハの熱処理方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、シリコンウェーハに対して高温アニールを実施する熱処理方法の改善に関する。

## 【0002】

【従来の技術】図1は、従来例のシリコンウェーハに対する水素ガス雰囲気中での高温アニールを説明するもので、この熱処理方法で使用する縦型拡散炉の模式構成図を示す。この高温アニール用拡散炉は、熱処理対象のシリコンウェーハSWを積載・保持するシリコン製ポート1を石英製炉心管2内に配置し、この炉心管2内にプロセスガス導入管3を介して水素ガスを送ると共に、その炉心管2を囲う加熱管4の外側にヒータ5を配置し、このヒータ5で炉内を所定の温度シーケンスで昇温することにより、ポート1上のウェーハSWに対して高温アニールを実施するものである。

【0003】このように水素雰囲気中で高温アニールを行えば、還元ガス雰囲気であるためにシリコンウェーハ中にふくまれる酸素が外方拡散してその濃度が低下する。その結果、この場合ではデバイス活性層であるウェーハ表層を無欠陥化できるといった利点がある。加えて、チョクラスキー法で得られるシリコン単結晶によるウェーハの場合では、同様の水素ガスを用いた高温アニールにより結晶バルク中にふくまれる欠陥の一つであるCOP (Crystal Originated Particle) も低減できる。その結果、この場合ではウェーハ表層部にCOPがほとんど存在しない領域を形成させて酸化膜耐圧などを飛躍的に高めることができる。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上述の従来例の熱処理方法においてシリコンウェーハに水素雰囲気下で1100℃以上の高温アニールを施す場合には、たとえばポートや炉心管などの部材をきわめて高純度のSiC製のもので構成したとしても、処理されるウ

ェーハに面荒れが生じてしまうといった問題があった。この原因はSiCと水素ガスとの反応で生じる炭化水素系のガスが強く関与しているためと推測されている。

【0005】SiCに代わる部材として石英ガラスを用いた場合には、そのガラスが高温の水素雰囲気中で水素によりエッチングされるため、ガラス中に含まれる主として金属不純物が炉内に導入されてしまうといった問題があった。

【0006】これらのSiCや石英ガラスに起因する問題の対策として従来よりシリコン製の部材を用いることも検討されてきたが、ポートには適用できるものの、その強度やコストの面から炉心管に適用することは難しい。したがってこの場合でも炉心管が石英ガラス製であるため、前述と同様に炉心管から炉内に導入された不純物がシリコン製のポートに蓄積されると共に、水素ガスによる若干のシリコンのエッチング作用により蓄積された不純物がポートから放出されシリコンウェーハを汚染するといった問題は未解決のままである。

【0007】その他の関連する技術として、特開昭58-85534号公報には、アルゴンガスに水素を数%含有させた雰囲気中でシリコンウェーハを熱処理し、その後でウェーハ表面を除去する方法が開示されている。しかしながら、この方法においては熱処理に使用されている部材の材質については全く記載されておらず、しかも熱処理されたシリコンウェーハの表面を除去研磨することを主眼とするものである点で前述の水素中の高温熱処理による表面の無欠陥化やCOPの低減を目的とする思想とは本質的に異なる。

【0008】この発明はこのような従来の問題を改善するもので、水素を用いた高温アニールの利点を活用しつつ、熱処理炉用部材などからの金属不純物によるウェーハ汚染を抑制することを目的とする。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者は、最初に水素を用いた高温アニール後のウェーハ特性をより詳細に検討した。とくにウェーハの半径方向の内側（内部）と外側（外周部）との間の特性変化の有無に着目して実験等を行った。

【0010】その結果、水素を用いた高温アニールの場合の利点、すなわちウェーハ表層部の酸素濃度低下、無欠陥化、およびCOP低減化に関してはウェーハ内部と外周部とにかかわらずに確認された。しかし、汚染状態（金属不純物の濃度）に関しては、1）：ウェーハの外周部では金属不純物の濃度が高く、汚染されている、2）：ウェーハの中心部および中間部ではその濃度がほとんど変わらずに低く、実質的に汚染されていないことが確認された。

【0011】そこで本発明者は、上記目的を達成するためには、とくにウェーハ外周部の汚染を回避する方法が必要であり、この観点から水素ガスの流れを数値計算お

よびその可視化により詳細に検討してみた。その結果、ポート上の隣接するウェーハ間におけるガスの流れは、図2に示すようにウェーハ間の入口部、すなわちウェーハ外周部でもっとも速く、ここで渦流を形成し、そこから内部に向けて緩やかに拡散していくパターンを示すことが確認された。

【0012】この流れパターンは上述の1)と2)の金属不純物による汚染パターンとはほぼ調和していた。言い換えれば、水素ガスが拡散で到達するレベルの極少量であっても、高温アニールの利点を十分に生かすことができる。そこで、水素ガスの流量を減らす代わりに金属不純物の汚染に関与しないガス、すなわちアルゴンガスを混合して使用すれば、高温アニールの利点を生かしつつ、しかもウェーハ汚染も回避できると考えた。

【0013】このことを踏まえて、実際に水素とアルゴンとの混合雰囲気内で1100℃以上の高温アニールを行ったところ、炉内の滞在する水素の量が従来と比べて大幅に減少し、石英ガラス製炉心管およびシリコン製ポートがほとんどエッチングされず、これらからの金属不純物の放出が抑制され、ウェーハの汚染量が従来例と比べて大幅に減少することが確認された。このように水素量を減らしても、ウェーハ表面の酸素濃度低下、無欠陥化、およびCOP低減のそれぞれの効果は、従来の水素ガスのみの場合と同様に得られた。

【0014】しかしながらアルゴンと水素とを混合した高温の雰囲気中でウェーハを熱処理した場合には、水素あるいはアルゴンのそれぞれの単独雰囲気中の場合と比べてウェーハ表面上にビット状の欠陥部が発生しやすい傾向があることも同時に確認された。そこでこのようなビット状欠陥部の発生を回避する観点からさらに研究を重ねた結果、混合される水素およびアルゴンのそれぞれの水分が関与している事実が分かり、その結果、各水分量が体積比でそれぞれ10ppb以下の場合にビット状欠陥発生をより有効に防止できる知見を得た。

【0015】この発明にかかるシリコンウェーハの熱処理方法は、このような知見に基づいて完成されたものであり、シリコン製ポート上にシリコンウェーハを積載し、このウェーハに対して水素とアルゴンとの混合雰囲気中で高温アニールを実施することを特徴とする。このように水素とアルゴンとの混合雰囲気中で高温アニールを行えば、水素ガスのみで得られる従来のウェーハ表面の酸素濃度低下、無欠陥化、およびCOP低減の効果を損なわずに、ウェーハ外周部の金属不純物の濃度も低減可能となる。水素の混合比率（この発明では0%を超える比率を意味する）は、好ましくは25%以下、より好ましくは10%以下であるものとする。この水素の混合比率が低くなるほど、金属不純物の濃度が低くなる傾向にあるためである。

【0016】この発明で好ましい側面としては、水素中およびアルゴン中に含まれる水分量がそれぞれ10pp

b以下であるものとする。ウェーハ表面上のビット状欠陥の発生をより有効に抑制できるためである。

【0017】水素ガスおよびアルゴンガス中の水分量を10ppb以下にする方法の一例として、公知のガスラインにガス純化装置を設け、その純化直後の水分量を抑制する方法を挙げることができる。この方法において一般的なステンレス配管等をガス配管として用いる場合には、ガス純化装置による純化直後から熱処理炉に達する配管途中で金属汚染や吸蔵されている水分等がガス中に放出されて水分量がふたたび増加してしまうため、これを防止するために配管内面を不動体化処理したものを使用することが好ましい。熱処理を行っていない場合でもガスを配管内に滞留させることなく、バイパス等を介して流れ続けるように配管系を設計してもよい。このような処置をとることにより、炉内に導入される水素ガス中およびアルゴンガス中の水分量を10ppb以下に調整できる。

【0018】

【発明の実施の形態】以下、この発明にかかるシリコンウェーハの熱処理方法の実施形態を図面を参照して説明する。ここで使用した高温アニール用縦型拡散炉は、前述の従来例と実質的に同様であるため、その説明を簡略または省略する。

【0019】実施例1

前述の図1に示す縦型拡散炉を使用し、その石英製炉芯管内にプロセスガス導入管を介して送り込むべきプロセスガスとして水素とアルゴンとの混合ガスを調整した。この混合ガスの調整条件は、流量の割合で水素：アルゴン=10[L/min]:10[L/min]、すなわち水素の混合比率=50%となるように設定した。水素ガスおよびアルゴンガスの配管の内面は不動体化処理を施し、かつガス不使用時においてもバイパスを通してガスが配管内に滞留することなく流れ続けるように設計した。これにより、炉内に導入される水素およびアルゴンのガス中の水分を10ppb以下とした。この混合ガス雰囲気中で炉芯管内のシリコン製ポート上に積載させたウェーハ〔φ8インチ、Pタイプ、(100)〕に1200℃×1時間の高温アニールを実施した。

【0020】このアニールで得られたウェーハについて金属不純物の濃度を調べるため、SPV(Surface Photovoltage: 表面光電位)法を用いてFe-B濃度を測定した。ウェーハの測定箇所は、径方向に沿ってその中央部、r/2部、および外周部にそれぞれ設定した。比較のため、従来の水素ガスの条件〔流量の割合で水素：アルゴン=20[L/min]:0[L/min]、すなわち水素の混合比率=100%〕の高温アニールで得られたウェーハについても同様の測定を行った。その結果を図3に示す。

【0021】従来例のサンプルに関しては、図示のごとく、ウェーハの中央部およびr/2部では互いにFe-

B濃度が $10^{10}$  [atoms/cm<sup>3</sup>] オーダと比較的低めの傾向を示し、実質的に汚染されていないものの、ウェーハの外周部ではFe-B濃度が $10^{13}$  [atoms/cm<sup>3</sup>] オーダと比較的高く、汚染が顕著であることが確認された。

【0022】これに対して、実施例1のサンプルでは、ウェーハの中央部およびr/2部では従来例と同様にFe-B濃度が $10^{10}$  [atoms/cm<sup>3</sup>] のオーダで実質的に変化していないものの、ウェーハの外周部ではFe-B濃度が $10^{12}$  [atoms/cm<sup>3</sup>] のオーダと従来例よりも一桁小さく、汚染量が減少する傾向を示した。

#### 【0023】実施例2

この実施例では、混合ガスの調整条件を流量の割合で水素：アルゴン＝5 [L/min]：15 [L/min]、すなわち水素の混合比率＝25%となるように設定し、その他は実施例1と同様の条件で高温アニールと金属不純物の濃度測定とを行った。その結果を前述の図1に示す。

【0024】実施例2のサンプルでは、ウェーハの中央部およびr/2部では前述と同様にFe-B濃度が $10^{10}$  [atoms/cm<sup>3</sup>] のオーダで実質的に変化していないものの、ウェーハの外周部ではFe-B濃度が $10^{12}$  [atoms/cm<sup>3</sup>] のオーダで実施例1よりもさらに小さく、汚染量がさらに減少することが確認された。

#### 【0025】実施例3

この実施例では、混合ガスの調整条件を流量の割合で水素：アルゴン＝2 [L/min]：18 [L/min]、すなわち水素の混合比率＝10%となるように設定し、その他は実施例1と同様の条件で高温アニールと金属不純物の濃度測定とを行った。その結果を前述の図1に示す。

【0026】実施例3のサンプルでは、ウェーハの中央部およびr/2部では前述と同様にFe-B濃度が $10^{10}$  [atoms/cm<sup>3</sup>] のオーダで実質的に変化していないものの、ウェーハの外周部ではFe-B濃度が $10^{12}$  [atoms/cm<sup>3</sup>] のオーダで実施例2よりもさらに小さく、汚染量がさらに減少することが確認された。

\*40

#### \*【0027】比較例1

水素ガスおよびアルゴンガスの配管を通常のスチレンス製配管とし、かつガス使用時にはそのまま配管内にガスが滞留するような構造の配管系に実施例1と同様の熱処理炉を用い、その他は実施例1と同様の条件でウェーハの熱処理を行った。

【0028】熱処理炉に接続される直前の水素ガスおよびアルゴンガス中の水分量を測定したところ、各々131ppb、142ppbであった。

【0029】熱処理後のウェーハを斜光下目視検査をしたところ、25枚の処理ウェーハ中3枚のウェーハに目視観察できるほどの大きさのビットが観察され不良となった（実施例1は0枚）。

#### 【0030】

【発明の効果】以上説明したように、この発明によれば、水素とアルゴンの混合雰囲気中で高温アニールを実施したため、ウェーハ表面の酸素濃度低下、無欠陥化、およびCOP低減といった水素ガスの利点を生かしつつ、その量を減らしてアルゴンガスを混合させることで金属不純物の汚染を効果的に抑制できる。この効果は、とくに水素の混合比率が10%以下のアルゴンリッチ雰囲気中の場合でより顕著となる。また水素中およびアルゴン中に含まれる水分量がそれぞれ10ppb以下とすれば、ウェーハ表面上のビット状欠陥の発生をより有効に抑制できる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】従来例およびこの発明で使用する高温アニール用縦型拡散炉の概略図。

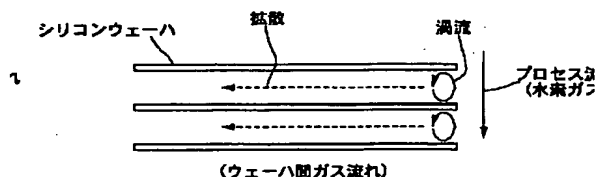
【図2】ウェーハ間のプロセスガスの流れを説明する概略模式図。

【図3】SPV法によるFe-B濃度測定結果を示す棒グラフ。

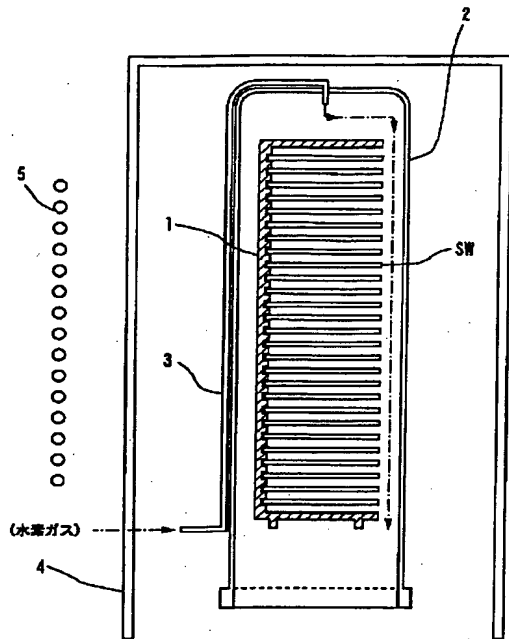
#### 【符号の説明】

- 1 シリコン製ボート
- 2 石英製炉芯管
- 3 プロセスガス導入管
- 4 灼熱管
- 5 ヒータ
- SW シリコンウェーハ

【図2】



【図1】



- 1 ポート  
2 石英製炉芯管  
3 プロセスガス導入管  
4 均熱管  
5 ヒーター  
SW シリコンウェーハ

【図3】

